

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-371327  
(P2002-371327A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I	マークコード* (参考)
C 22 C	1/08	C 22 C	1/08
B 22 D	19/14	B 22 D	19/14
	21/04		21/04
	25/02		25/02
	27/20		27/20

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号	特願2001-183786(P2001-183786)	(71) 出願人	000192626 神鋼鋼線工業株式会社 兵庫県尼崎市中浜町10番地1
(22) 出願日	平成13年6月18日 (2001.6.18)	(72) 発明者	三好 鉄二 兵庫県尼崎市中浜町10番地1 神鋼鋼線工業株式会社内
		(74) 代理人	100067828 弁理士 小谷 悅司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 発泡金属の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 独立気泡の粒径をできるだけ小さく且つ均一に形成することによって、圧縮強度の向上を図ることのできる発泡金属を製造する為の有用な方法を提供する。

【解決手段】 融点が550～670℃で且つ固液2相域で固相率が35%となる温度が640℃以下である溶融金属に増粘剤を添加して大気中若しくは酸化性雰囲気中で攪拌し、これに640～680℃の温度範囲で発泡剤としての水素化チタンを0.5～2%添加し、これを更に攪拌することによって溶融金属内に水素化チタンを均一に分散させた後鋳型に注湯し、鋳型内で発泡充満させてから前記溶融金属を急冷凝固する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属を溶融させた状態で発泡剤および増粘剤を加えて攪拌することにより多数の独立気泡を含む発泡金属を製造する方法において、融点が550～670℃で且つ固液二相域で固相率が35%となる温度が640℃以下である溶融金属に、増粘剤を添加して大気中若しくは酸化性雰囲気中で攪拌し、これに640～680℃の温度範囲で発泡剤としての水素化チタンを0.5～2質量%添加し、これを更に攪拌することによって溶融金属内に水素化チタンを均一に分散させた後鋳型に注湯し、鋳型内で発泡充満させてから前記溶融金属を急冷凝固することを特徴とする発泡金属の製造方法。

【請求項2】 増粘剤がカルシウムである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 カルシウムの添加量が1.0～1.8質量%である請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 金属の固液二相域の温度範囲が50℃以内である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 溶融金属を鋳型に注湯するに際し、溶融金属を1.2気圧以上の加圧下に鋳型内へ注湯する請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 溶融金属を鋳型に注湯するに際し、鋳型内を0.8気圧以下に減圧する請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 溶融金属がアルミニウムまたはアルミニウム合金である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 金属を溶融させた状態で発泡剤および増粘剤を加えて攪拌することにより多数の独立気泡を含む発泡金属を製造する方法において、融点が550～670℃で且つ固液二相域で固相率が35%となる温度が640℃以下である溶融金属に増粘剤を添加して大気中若しくは酸化性雰囲気中で攪拌して鋳型に注湯し、これに640～680℃の温度範囲で発泡剤としての水素化チタンを0.5～2質量%添加し、これを更に攪拌することによって水素化チタンを溶融金属内に均一に分散させ、鋳型内で発泡充満させてから前記溶融金属を急冷凝固することを特徴とする発泡金属の製造方法。

【請求項9】 増粘剤がカルシウムである請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】 カルシウムの添加量が1.0～1.8質量%である請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 金属の固液二相域の温度範囲が50℃以内である請求項8～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 溶融金属がアルミニウムまたはアルミニウム合金である請求項8～11のいずれかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多数の独立気泡の大きさが均一で且つ内部に引け巣を生じない様な発泡金属を製造する方法に関し、特に独立気泡の粒径をできるだけ小さく且つ均一に形成することによって、圧縮強度の向上を図ることのできる発泡金属を製造する為の有用な方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 発泡金属とは、立体的な網状構造を有し気孔率を著しく大きくした金属多孔体であり、表面積が大きいことをを利用して触媒担体、電極材料の他、フィルターや消音剤等への応用が期待されている。

【0003】 こうした発泡金属を製造する方法としては、(1) 溶融金属中にガス発生物質(発泡剤)を添加する方法や、(2) 発泡樹脂の骨格の回りに金属を吹き付けて焼結する方法等が知られている。これらの方法のうち、上記(1)の方法では、比較的簡便に製造できるという利点があることから汎用されている。しかしながら、上記(1)の方法では、気泡の大きさが不揃いとなり易く、また金属が凝固する際に、内部に引け巣が生じ易いという問題があった。

【0004】 こうした課題を解決する技術として、本発明出願人は特公平1-51528の様な技術も提案している。この技術では、「鋳型全体が発泡金属の融点以上の温度となるように加熱し、かつ攪拌を終了して発泡を開始し、気泡が成長する過程で空気抜き用の放出口を有する状態で鋳型を密閉し、発泡剤が熱により分解して生じる多数の気泡が膨張することによって鋳型内の空気を外部に放出させ、発泡金属が鋳型内部の全体に充満することにより、溶融充満した発泡金属により上記放出口を閉鎖して鋳型を密閉状態とし、密閉された鋳型内で多数の気泡の内圧の均衡の下に均一なセル構造を形成させ、ついで鋳型の加熱を停止して発泡金属を冷却、凝固させる」ものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の様な技術の開発によって、均一な気泡を発泡率が高い状態で確保した発泡金属が実現できたのである。しかしながら、こうした技術においても、その製造条件によっては若干の解決すべき問題が生じることがあった。即ち、上記技術では、比較的小さな製品を製造する場合にはそれほど問題とならないのであるが、凝固に長時間(例えば10分以上)を要する様な大きな発泡金属製品を製造する場合には、粗大な気泡が多くなって割れ等の欠陥が生じ易いという問題があった。また、発泡金属中における気泡のバラツキが大きくなつて、しかも平均粒径が大きくなり、製品品質が劣化することもある。特に、発泡金属ではその用途によっては(例えばエネルギー吸収材等に適用する場合)、強度(圧縮強度)が大きいことも要求されるが、粗大な気泡が多く存在する発泡金属では所定の強度が得られないという欠点がある。

3

【0006】本発明はこうした状況の下でなされたものであって、その目的は、独立気泡の粒径をできるだけ小さく且つ均一に形成することによって、圧縮強度の向上を図ることのできる発泡金属を製造する為の有用な方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明方法とは、金属を溶融させた状態で発泡剤および増粘剤を加えて攪拌することにより多数の独立気泡を含む発泡金属を製造する方法において、融点が550～670℃で且つ固液二相域で固相率が35%となる温度が640℃以下である溶融金属に増粘剤を添加して大気中若しくは酸化性雰囲気中で攪拌し、これに640～680℃の温度範囲で発泡剤としての水素化チタンを0.5～2質量%添加し、これを更に攪拌することによって溶融金属内に水素化チタンを均一に分散させた後鋳型に注湯し、鋳型内で発泡充満させてから前記溶融金属を急冷凝固する点に要旨を有するものである。

【0008】この方法では、溶融金属の粘度が比較的高くなった状態で鋳型内に注湯するものであるが、溶融金属を鋳型内に円滑に注湯するという観点からして、鋳型に注湯する際に、(1) 溶融金属を1.2気圧以上に加圧して鋳型内に注湯したり、(2) 鋳型内を0.8気圧以下に減圧することが好ましい。

【0009】上記本発明の目的は、上記の様な溶融金属に増粘剤を添加して大気中若しくは酸化性雰囲気中で攪拌して鋳型に注湯し、これに640～680℃の温度範囲で発泡剤としての水素化チタンを0.5～2質量%添加し、これを更に攪拌することによって水素化チタンを溶融金属内に均一に分散させ、鋳型内で発泡充満させてから前記溶融金属を急冷凝固する様にしても達成することができる。

【0010】上記いずれの構成を採用するにしても、増粘剤としてはカルシウムが好ましく用いられ、このカルシウムの添加量は、1.0～1.8質量%であることが好ましい。また、上記固液二相域の温度範囲は50℃以内であることが好ましい。尚、本発明で対象とする溶融金属としては、上記の要件を満足するものであれば適用することができるが、好ましい金属としては発泡金属の素材として汎用されているアルミニウムやアルミニウム合金が挙げられる。

【0011】

【発明の実施の形態】微細均一な気泡を形成して高品質の発泡金属を製造するには、発泡剤を溶融金属に添加して均一に分散させた後、希望する発泡体に膨らませ、引き続きたるだけ短時間で凝固させる必要がある。また、発泡剤を均一に分散させる為には、(1) 溶融金属の粘性を適度に調整すること(低過ぎると気泡が分離し、高過ぎると発泡剤の分散が困難になる)や、(2) 溶融金属の表面張力が適度に小さいこと、等も重要であ

4

る。尚、「表面張力が適度に小さい」とは、凝固時間の短い製品は表面張力が小さいほど細かい気泡が得られるが、製品が大きくなつて凝固時間が長くなると表面張力が小さ過ぎると逆にばらつきが多くなってしまうからである。

【0012】本発明者らは、発泡剤として水素化チタンを用いることを前提とし、こうした発泡剤との組み合わせで最適な溶融金属(発泡金属の骨格を形成する金属)の物性や製造条件のについて様々な角度から検討した。その結果、上記のように溶融金属の物性や製造条件を厳密に規定して、発泡金属を製造すれば、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0013】本発明方法では後記実施例に示す様に、従来方法で製造した場合と比べて、気泡を30%以上微細にすることでき、その結果として圧縮強度を10%以上高くした発泡金属を製造することができる。以下、本発明で規定する要件について説明する。

【0014】上述の如く、本発明では発泡剤として水酸化チタンを使用するものであるが、この物質は640℃以上の温度でガス乖離現象が激しくなり、この温度でガスを激しく放出することになる。こうしたことから、発泡剤を添加して発泡させるときの温度(以下、「発泡温度」と呼ぶ)は640℃以上とする必要がある。

【0015】一方、発泡温度があまり高くなり過ぎると、ガス乖離速度が速くなつて拡散分散中に大部分が燃焼し、発泡に利用されるガス量が減少(発泡率が低下)し、希望する特性を有する発泡金属が得られない。発泡温度は、溶融金属中に気泡を発泡するときの温度を示しただけであり、金属を溶融させるときの温度はこの温度範囲に限定されるものではなく、後述する融点を有する金属であれば680℃よりも高い温度で溶融させる様にしても良いことは勿論である。但し、増粘剤を添加する段階では、溶融金属の温度は上記発泡温度にできるだけ近くすること(例えば、発泡温度+10℃程度)が好ましい。

【0016】本発明では上記発泡温度との関係から、対象とする溶融金属(発泡金属の骨格を構成する金属)における融点等の物性を規定したものである。本発明で用いる溶融金属は、その融点が550～670℃のものである。これは上記発泡温度との関係から、融点をできるだけ高くすることによって発泡温度との差を小さくし、凝固時間をできるだけ短くするという観点から規定したものである。即ち、上記融点が550℃未満になると、発泡温度との差が大きくなつて、凝固時間が長くなり、凝固前に発泡体の気泡の結合・破壊が繰り返されて粗大な気泡が形成されることになる。最悪の場合には、発泡体自体を製造することができなくなつてしまう。一方、溶融金属の融点が670℃を超えると、発泡温度が高くなり、発泡攪拌時にガスが多量に発生して抜けるため効率が悪くなる(発泡率が低くなる原因となる)。尚、本

5  
発明を実施するに当たっては、上記発泡温度は溶融金属の融点よりも高く設定する必要があるのは言うまでもないが、上記の温度範囲内で（発泡温度-融点） $\leq 90^{\circ}\text{C}$ となる様に設定することが好ましい。また、固液二相域の温度範囲が大きいと凝固時間が長くなり、重量により発泡体に割れる易くなるので、金属の固液二相域の温度範囲は $50^{\circ}\text{C}$ 以内であることが好ましい。

【0017】本発明で用いる金属では、固液二相域（固液共存域）で固相が35%を超えると粘性が必要以上に高くなり、発泡剤の均一分散が困難になる。こうしたことから、該溶融金属は、固液共存域で固相が35%となる温度が発泡温度の下限値（ $640^{\circ}\text{C}$ ）以下である必要がある。

【0018】発泡金属の素材として用いる溶融金属の種類については、上記の物性を満足するものであれば使用でき、例えばアンチモン、アンチモン合金、マグネシウム、マグネシウム合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金等が挙げられるが、このうち発泡金属の素材として最も汎用されているのはアルミニウムやアルミニウム合金であり、またアルミニウム合金のうち上記物性を満足する好ましいものとして、7003系合金（Al-5%Zn-1%Mg）や、7N01合金（Al-5%Zn-1%Mg-0.2%Cu）等が非限定的に例示される。

【0019】本発明方法では、上記の様な溶融金属に対して、まず粘度調整に為に増粘剤を添加して攪拌する。溶融金属の粘度調整は、増粘剤を加えずに空気を吹き込むことによっても可能であるが、この方法では独立気泡を溶融金属内に保持するのに必要な粘度を溶融金属に与えるのに長時間を要することになるので、本発明では増粘剤を添加して溶融金属の粘度調整を行なうものである。また、こうした観点から、増粘剤を添加して攪拌するときの雰囲気は、大気中若しくは酸化性雰囲気中とする必要がある。

【0020】上記の増粘剤としては、カルシウムが好ましいものとして例示される。特に、溶融金属としてアルミニウム合金を使用した場合には、増粘剤としてカルシウムを添加することによって、溶融金属の粘度を短時間に希望する範囲に調整することができる。但し、カルシウムを使用する場合には、その添加量は1.0～1.8質量%程度にすることが好ましく、この添加量が1.0質量%未満になると溶融金属の粘性が不足し、1.8質量%よりも多くなると粘性が高くなり過ぎる。

【0021】増粘剤が添加された溶融金属には、上述した理由によって、 $640\text{～}680^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で発泡剤としての水素化チタンが添加されるが、このときの水素化チタンの添加量は0.5～2質量%とする必要がある。即ち、水素化チタンの添加量が0.5質量%未満になると、気泡の発生が不十分になって希望する発泡率が得られなくなる。一方、水素化チタンの添加量が2質量%を超えると、気泡の発生が過剰となって長時間の攪拌

が必要となる。

【0022】水素化チタンを添加した溶融金属は、更に攪拌することによって水素化チタンを溶融金属内に均一に分散させ、その後鋳型に注湯されるが、このとき用いる鋳型は、前記特公平1-51528号に開示された様な構成のものが好ましく採用できる。即ち、この鋳型では基本的に密閉した容器からなるものであるが、その内部で発泡剤による発泡が行われるものであるので、こうした気泡の成長過程で鋳型内に存在していた空気を排出することが必要となる。従って、本発明で用いる鋳型は、気泡が成長する過程で空気抜き用の放出口を有する状態で鋳型が密閉でき、発泡剤が熱によって分解して生じる多数の気泡が膨張することによって鋳型内の空気を外部に放出できる構成になっていることが推奨される。また、この鋳型は、溶融金属を注湯する際に、溶融金属の温度とほぼ同程度に加熱されている必要があり、例えば鋳型が加熱炉内に装入される構成となっている。

【0023】上記の様に、発泡剤としての水素化チタンを添加した後に溶融金属を鋳型に注湯するに際しては、発泡が既に開始している状態であって溶融金属の粘度が相当に上昇した状態になっているので、そのままの状態では鋳型への注湯が困難になる場合がある。こうした事態は、鋳型の注湯口の構造を工夫することによっても回避できるが、鋳型は構造的に密閉状態を維持する必要性から注湯口はできるだけ小さく設定されているので、上記の様な事態を招くことが予想される。この様な場合には、溶融金属を鋳型内に円滑に注湯するという観点からして、鋳型に注湯する際に、（1）溶融金属を1.2気圧以上に加圧したり、（2）鋳型内を0.8気圧以下に減圧することが好ましい。

【0024】尚、溶湯金属を鋳型へ注湯する時期については、上記の手順では発泡剤を添加した後に行なう構成を示したが、溶融金属に増粘剤を添加して大気中若しくは酸化性雰囲気中で攪拌した後（発泡剤を添加する前）に行なう様にしても良い。こうした状態で溶融金属を鋳型に注湯すれば、溶湯金属の粘度は多少上がった状態で注入されることになるが、比較的注湯し易い状態であるので、溶融金属への加圧や鋳型内の減圧を必ずしも行わなくても、鋳型に円滑に注湯することができる。但し、こうした時期に注湯すれば、その後に溶融金属を攪拌する必要があるので、鋳型には攪拌機能を備えたものとする必要がある。

【0025】上記の様にして、溶融金属を鋳型内で発泡充满させてから急冷凝固させることによって、微細均一な気泡を有する発泡金属が得られるが、このときの冷却手段としては、例えば衝風冷却、ミスト冷却、水冷等が挙げられる。またこのときの冷却速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であることが好ましいが、この冷却速度があまり速くなると鋳型を損傷する恐れがあるので鋳型に応じて最速に設計することが好ましい。

\* (%)

(気泡の平均粒径)  $300 \text{ cm}^2 (10 \text{ cm} \times 30 \text{ cm})$  の測定面積で気泡数を測定し、測定面積を気泡数で割った値 (測定面積 / 測定面積中の気泡数) を平均断面積とし、その平方根 (平均断面積)  $^{1/2}$  を気泡の平均粒径として求めた。このとき、ヒストグラムを作成することによって、気泡の不均一性についても調査した。

【0029】(圧縮強度) 得られた発泡体から  $50 \times 50 \times 50$  (mm) の試験片を採取し、圧縮試験によって圧縮荷重 (歪速度  $1 \times 10^{-3}$  / 秒で変形させて歪量が 0.2 となるときの荷重) を求め、この値を断面積で割った値 (圧縮荷重 / 断面積) を圧縮強度とした。

【0030】その結果を、各金属の融点、凝固温度 (液相が全て固相となるときの温度を意味する)、固液二相域で固相率が 3.5% となるときの温度 T と共に下記表 1 に示すが、本発明で規定する要件を満足する実施例 (No. 1, 7) のものでは、独立気泡の粒径が微細で且つ均一に高い発泡率で形成されており、圧縮強度が一段と向上していることが分かる。

【0031】

【表1】

【0026】以下本発明を実施例によってより具体的に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0027】

## 【実施例】実施例 1

下記表 1 に示した化学成分組成の各種アルミニウムまたはアルミニウム合金 (32 kg) を  $680^{\circ}\text{C}$  で溶融させ、これに増粘剤としてのカルシウムを様々な量で添加し、大気中にて 5 分間攪拌した。この溶融金属を、後加熱炉内で加熱された鋳型 ( $63 \text{ mm}^1 \times 33 \text{ mm}^w \times 63 \text{ mm}^h$ ) に注湯し、下記表 1 に示す量の水素化チタンを添加し、更に 2 分強攪拌することで溶融金属内に水素化チタンを均一に分散させて発泡させた。そして鋳型内で溶融金属を発泡充満させた後、加熱炉から鋳型を取り出し、ファンによって衝風冷却 (強制冷却) して鋳型内の溶融金属を急冷凝固させてから、鋳型から発泡金属を取り出した。得られた各発泡金属における発泡率、気泡の平均粒径および圧縮強度を下記の方法で測定した。

【0028】(発泡率) 下記の式に基づいて、発泡率を求めた。

$$[(\text{発泡体体積} - \text{金属体積}) / \text{発泡体体積}] \times 100 \quad *$$

No.	溶融金属の化学成分組成 (質量 %)					Ca添加量 (質量 %)	TiH <sub>2</sub> 添加量 (質量 %)	融点 (°C)	凝固温度 (°C)	発泡温度 (°C)	温度 T (°C)	発泡率 (%)	平均粒径 (mm)	圧縮強度 (MPa)	備考
	Zn	Mg	Cu	Si	Al										
1	0	0	0	0	残部	1.5	1.4	648	628	665	638	92	2.9	2.1	実施例
2	0	0	0	0	残部	1.5	1.4	648	628	682	638	92	4.8	1.5	比較例
3	0	0	0	0	残部	1.5	1.4	648	628	636	638	60	5(不均一)	1.5	比較例
4	0	0	0	0	残部	0.9	1.4	658	630	685	641	x	x	x	比較例
5	0	0	0	0	残部	2.0	1.4	644	622	665	634	92	5.2	1.5	参考例
6	0	0	0	0	残部	1.5	0.4	648	628	685	640	50	4.2	2.3	比較例
7	5.1	1.0	0	0	残部	1.5	1.4	630	605	652	620	92	3.1	4.0	実施例
8	5.6	2.4	1.2	0.8	残部	1.5	1.4	625	545	652	600	x	x	x	比較例

\* 表中「x」印は、発泡体に割れが発じたために測定していないことを意味する。

## 【0032】実施例 2

前記表 1 の No. 1 のアルミニウム (32 kg) を  $680^{\circ}\text{C}$  で溶融させ、これに増粘剤としてのカルシウムを 1.5 質量 % 添加し、大気中にて 5 分間攪拌した。この溶融金属に水素化チタンを 1.4 質量 % 添加し、更に 2 分強攪拌することで溶融金属内に水素化チタンを均一に分散させて発泡させた。その後直ちに、直径 40 mm  $\phi$   $\times$  400 mm  $h$  の円筒状鋳型、および 37 mm  $\times$  37 mm  $\times$  400 mm  $h$  の四角柱状鋳型の夫々に注湯し、鋳型内で溶融金属を発泡充満させた。その後、加熱炉から鋳型を取り出しファンによって衝風冷却 (強制冷却) して鋳型内の溶融金属を急冷凝固させてから、鋳型から発泡金属を取り出した。得られた各発泡金属における発泡率、気泡の平均粒径および圧縮強度を実施例 1 と同様にして求めた。尚、圧縮強度測定用の試験片は、各発泡体を高さが 50 mm となるように切断したものを用いた。

その結果を、下記表 2 に示すが、いずれも独立気泡の粒径が微細で且つ均一に高い発泡率で形成されており、高い圧縮強度が得られていることが分かる。

【0033】

【表2】

鋳型形状	発泡率 (%)	平均粒径 (mm)	圧縮強度 (MPa)
円筒状	92	1.9	3.0
四角柱状	92	1.7	3.2

## 【0034】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、独立気泡の粒径をできるだけ小さく且つ均一に形成することによって、圧縮強度の向上を図ることのできる発泡金属を製造することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 22 D 27/20

識別記号

F I

B 22 D 27/20

テ-マコード (参考)

Z